

Karakterisasi Sifat Separator Komposit PVDF/poli(dimetilsiloksan) Dengan Metode Pencampuran Membran (*Blending Membrane*)

Devi Eka Septiyani Arifin, Mochamad Zainuri
Jurusan Fisika, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: zainuri@physics.its.ac.id

Abstrak—Penelitian ini bertujuan membuat bahan separator komposit polivinilidene flouride (PVDF) dan poli(dimetilsiloksan) (PDMS) dengan metode pencampuran membran (*blending membrane*). Perbandingan variasi komposisi PVDF/PDMS yaitu 10:0, 9:1, 8:2, dan 7:3. Tujuan dari peningkatan fraksi konsentrasi dari PDMS terhadap PVDF untuk meningkatkan performa separator komposit yang meliputi dimensi porositas, kerapatan pori, dan konduktivitas listriknya. Berdasarkan analisa kristalografi dengan menggunakan XRD, peningkatan konsentrasi PDMS mengakibatkan menurunnya derajat kristalinitas, dimana derajat kristalinitas tertinggi dicapai pada perbandingan 10:0 sebesar 63,84% dan terendah pada perbandingan 7:3 sebesar 29,26%, dan berdasarkan interpretasi data FTIR material tersebut termasuk kedalam kriteria bahan komposit karena kedua fasa dari bahan tersebut masih bisa dibedakan bilangan gelombang vibrasi molekuler masing-masing bahan penyusunnya. Hasil analisa XRD fasa kristalin PVDF termasuk kriteria jenis fasa α -PVDF. Semakin tinggi konsentrasi PDMS mengakibatkan penurunan dimensi porositas dan meningkatkan kerapatan porositasnya, dengan dimensi pori terkecil sebesar 1,71 μm dan kerapatan pori sebesar $4,07 \times 10^{11} \text{ count/m}^2$ pada perbandingan 7:3. Pada perbandingan komposisi 7:3 mempunyai nilai konduktivitas listrik sebesar $3,45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ dan resistansi meningkat hingga 80% pada penambahan PDMS. Berdasarkan kriteria diatas, material ini dapat dikategorikan sebagai bahan separator pada baterai ion lithium.

Kata Kunci—Komposit, pori, PVDF/PDMS, dan separator.

I. PENDAHULUAN

BATERAI ion litium mempunyai peranan penting sebagai sumber daya di berbagai perangkat elektronik portable, kendaraan hibrida dan listrik [1]. Baterai litium ini menarik banyak pengguna karena mempunyai energi spesifik yang tinggi, densitas energi tinggi, waktu pemakaian lama [2]. Separator adalah membrane berpori dan merupakan bagian terpenting dari baterai ion litium. Fungsi utama dari separator ini adalah untuk memastikan terjadinya aliran ion dan mencegah terjadinya hubungan arus pendek [3]. Separator yang ideal mempunyai nilai resistansi ion sebesar nol. Nilai resistansi ion yang rendah dapat diperoleh dengan nilai porositas yang tinggi [2].

Separator umumnya terdiri dari membrane polimer dan membentuk lapisan mikroporous. Lapisan mikroporous yaitu lapisan berpori. Ukuran pori-pori sangat penting untuk separator. Ukuran pori-pori harus lebih kecil dari ukuran partikel pada komponen elektroda. Idealnya pori-pori harus

terdistribusi secara merata dan mempunyai struktur yang berliku. Hal ini memastikan distribusi arus merata diseluruh separator supaya dapat menekan pertumbuhan Li pada anoda. Sedangkan porositas dari separator ini harus memiliki jumlah yang tepat untuk proses pergerakan ion antar elektroda. Biasanya, sebuah separator baterai Li-ion memiliki porositas 40% [4].

Struktur pori dan penyerapan elektrolit berpengaruh terhadap konduktivitas ion. Separator dengan porositas yang tinggi dapat menyerap lebih banyak elektrolit liquid. Sehingga besarnya penyerapan elektrolit pembawa muatan ion sangat dibutuhkan [4]. Selain itu, untuk meningkatkan penyerapan elektrolit liquid pada matriks polimer yaitu dengan mengontrol komponen dan morfologinya.

Bahan separator konvensional yang sering digunakan pada baterai ion litium adalah polyolefin, seperti polietilen (PE) dan polipropilen (PP). Karena polaritas rendah, separator ini mempunyai penyerapan elektrolit liquid yang rendah dengan konstanta dielektrik yang tinggi [5]. Hal ini dapat menurunkan nilai konduktivitas ion dan kebocoran elektrolit yang tinggi. Semikristalin polivinil difluoride (PVDF) merupakan salah satu polimer yang mendapat perhatian para peneliti sebagai salah satu bahan pembuatan separator pada baterai ion litium karena polaritas tinggi dan penyerapan elektrolit tinggi [6]. Namun, kelemahan dari dari membrane pori PVDF ini adalah kristalinitas yang tinggi. Untuk mengurangi kristalinitas dari PVDF dapat digunakan dua metode yaitu dengan menggabungkan grup asimetri dengan rantai utama dari polimer dan metode yang lainnya adalah mencampurkan matriks polimer (PVDF) dengan polimer yang cocok atau metode *blending* [4].

Metode pencampuran (*blending*) adalah metode sederhana untuk memodifikasi matriks polimer. Beberapa polimer seperti polietilen oksida (PEO), poliakrilonitril (PAN), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), dan polimetil metakrilat (PMMA), telah digunakan untuk dicampur dengan matriks PVDF. Beberapa tahun terakhir ini, banyak pembuatan separator dengan metode *blending* [3]. Sebagai contoh, penelitian yang dilakukan oleh Xi et al, penambahan PEO ke dalam matriks PVDF dapat meningkatkan porositas. Sedangkan pada penelitian ini menggunakan PDMS, penambahan PDMS ini dapat mengurangi kristalinitas dari PVDF dan meningkatkan penyerapan elektrolit [7].

Polisiloksan mempunyai beberapa karakteristik yaitu tegangan permukaan rendah, fleksibilitas yang menarik, temperature transisi yang rendah, stabilitas temperatur tinggi, kompresibilitas tinggi, dan lain sebagainya. Polisiloksan mempunyai keuntungan untuk menaikkan mobilitas ion dan densitas ion [8].

Dengan pengukuran morfologi, analisa fasa, ikatan gugus fungsi, konduktivitas, resistansi, dan sebagainya, akan diteliti lebih lanjut pengaruh dari PDMS pada struktur membran PVDF dengan variasi perbandingan komposisi PVDF/PDMS.

II. METODE

Langkah awal dalam penelitian ini menyiapkan alat dan bahan sesuai dengan komposisi yang telah ditentukan. Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini yaitu polivinil difluoride (PVDF), polidimetil siloksan (PDMS), glycerol, N-N dimetil acetamide (DMAc) sebagai pelarut PVDF, aquades dan alkohol 96%. PVDF yang akan digunakan sebagai bahan utama pembuatan separator baterai ion litium dilarutkan dalam N,N – dimethyl acetamide (DMAc) dan ditambahkan gliserol serta PDMS diputar selama 6 jam pada suhu 70°C untuk homogenisasi larutan. Larutan tersebut dispin coating dengan substrat kaca ITO sehingga membentuk lapisan tipis. Sebelum dispin coating, kaca ITO dibersihkan terlebih dahulu dengan *ultrasonic cleaner* selama 10 menit dan dikeringkan dengan kertas tisu atau tisu optik. Setelah penguapan selama 10 detik, lapisan tipis direndam dalam aquades selama 48 jam dan terbentuk membran porus. Tujuan dari proses ini yaitu untuk menghilangkan gliserol, pelarut, dan zat aditif. Lapisan tipis yang telah direndam, di keringkan dalam keadaan vakum pada suhu 40°C selama 24 jam. Membran porus PVDF/PDMS terbentuk. Setelah terbentuk membran dilakukan pengujian porositas dengan prinsip Archimedes.

Karakterisasi sampel PVDF/PDMS dilakukan dengan pengujian *X-ray Diffraction* (XRD) dengan sumber radiasi $Cu_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ yang dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Pengukuran data difraksi ini dilakukan pada sudut 15° - 60° . Pengujian XRD bertujuan untuk analisa kualitatif yaitu identifikasi fasa dan analisa kuantitatif yaitu derajat kristalinitas. Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) bertujuan untuk analisa morfologi permukaan pori dari separator dan ketebalan lapisan. Pengujian *Fourier Transform Infrared* (FTIR) untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia dan struktur polimer terbentuknya komposit PVDF/PDMS dan berdasarkan bilangan gelombang dapat ditentukan jenis fasanya. Pengujian terakhir yaitu konduktivitas listrik untuk mengetahui nilai konduktivitas dan resistansi dari separator komposit PVDF/PDMS.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Analisa Morfologi Permukaan dengan SEM

Pengujian SEM dilakukan untuk mengidentifikasi morfologi permukaan secara kualitatif. Tujuan pengujian SEM adalah untuk mengetahui Gambaran profil mikrostruktur, ketebalan lapisan dan ukuran pori-pori dari separator

komposit PVDF/PDMS. Pada Gambar 1 menunjukkan morfologi yang mirip pada setiap perbandingan PVDF/PDMS yaitu berstruktur pori. Pada perbandingan 10:0 bentuk geometri dari pori terdiri dari dua jenis yaitu lingkaran dan oval. Seiring dengan penambahan PDMS bentuk geometri dari pori cenderung membentuk lingkaran. Pada Gambar juga terlihat semakin mengecil ukuran dengan peningkatan konsentrasi PDMS pada separator komposit PVDF/PDMS. Reduksi ukuran pori akibat penambahan konsentrasi PDMS disebabkan karena infiltrasi fasa liquid PDMS kedalam struktur pori-pori PVDF dan akibat adanya gaya sentrifugal menyebabkan pelapisan permukaan pori-pori dari stuktur PVDF. Sehingga pada saat proses pemadatan terjadi pengecilan ukuran pori.

Ukuran pori setiap perbandingan PVDF/PDMS yaitu mempunyai diameter rata-rata sebesar 13,58 μm , 7,18 μm , 5,62 μm , 1,71 μm secara berturut-turut untuk perbandingan 10:0, 9:1, 8:2, dan 7:3. Dengan mengecilnya diameter pori ini menunjukkan jumlah pori dari setiap perbandingan semakin banyak dan kerapatan pori juga semakin tinggi. Kerapatan pori tinggi maka menunjukkan jumlah pori yang terbentuk banyak dengan surface area yang luas. Hal ini mendukung dalam proses mekanisme pertukaran ion yang terjadi pada membran. Apabila dibandingkan dengan separator tanpa PDMS, separator dengan penambahan PDMS mempunyai kerapatan pori 10 kali lipat lebih banyak. Kerapatan pori tertinggi dicapai pada perbandingan 7:3 yaitu $4,07 \times 10^{11} \text{ count/m}^2$. Hal ini dapat dibuktikan secara kualitatif dan kuantitatif, secara kualitatif seperti hasil uji SEM pada Gambar 1 dan secara kuantitatif pada Tabel 1.

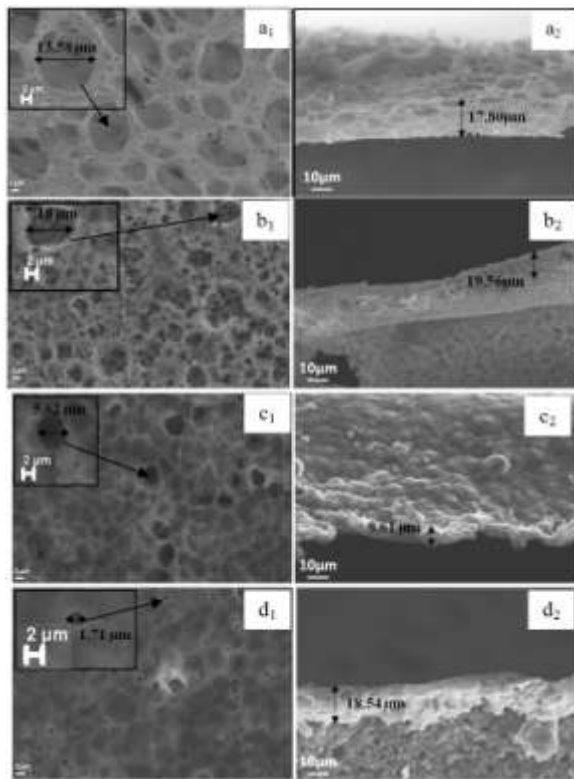
Prosentase porositas dari setiap perbandingan berkisar antara 69,33% - 81,53%. Prosentase porositas tertinggi dicapai pada perbandingan 8:2 yaitu sebesar 81,53%. Prosentase porositas merupakan volume membran yang terserap butanol dibagi dengan volume total, artinya volume butanol yang diserap membran besar pada perbandingan 8:2 dan prosentase porositas tidak berkaitan dengan penambahan PDMS.

Tabel 1. Kerapatan pori separator komposit PVDF/PDMS

Perbandingan PVDF/PDMS	Jumlah pori	Luas membran (m^2)	Kerapatan Pori (m^{-2})
10:0	$1,44 \times 10^5$	$3,23 \times 10^{-5}$	$4,47 \times 10^9$
9:1	$3,13 \times 10^5$	$6,16 \times 10^{-5}$	$5,08 \times 10^9$
8:2	$2,90 \times 10^6$	$2,92 \times 10^{-5}$	$9,90 \times 10^{10}$
7:3	$5,82 \times 10^6$	$1,43 \times 10^{-5}$	$4,07 \times 10^{11}$

Tabel 2. Prosentase porositas separator komposit PVDF/PDMS

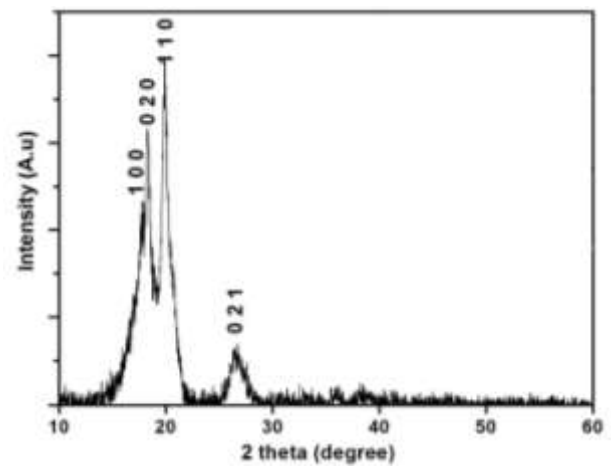
Perbandingan PVDF/PDMS	Densitas membran (gr/mL)	Massa kering (gr)	Massa basah (gr)	Porositas (%)
10:0	1,74	0,0010	0,0013	73,65
9:1	1,66	0,0020	0,0022	69,33
8:2	1,59	0,0004	0,0009	81,53
7:3	1,51	0,0004	0,0006	73,65



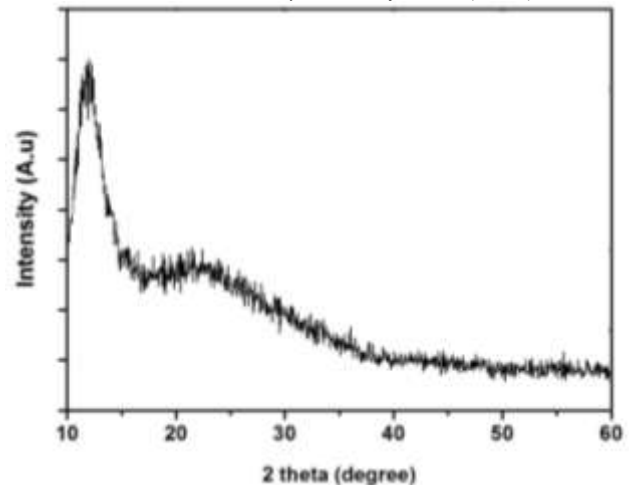
Gambar 1. Hasil pengujian SEM separator pori dengan perbandingan rasio komposisi PVDF/PDMS : (a)10:0 (b) 9:1 (c) 8:2 (d) 7:3. 1 : morfologi permukaan dan 2 : ketebalan lapisan

B. Analisa Fasa dan Derajat Kristalinitas dengan XRD

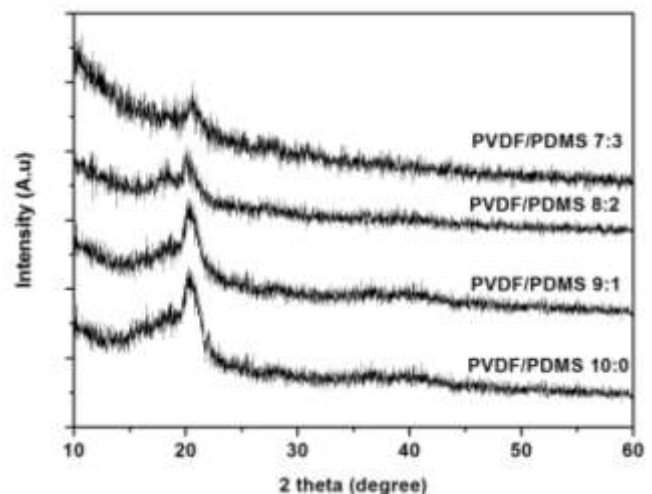
Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui fasa dari separator dan derajat kristalinitas. Hasil pengujian XRD berupa pola difraksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Bergantung pada kondisi preparasi, rantai PVDF dibagi dalam 3 struktur Kristal yaitu kristal tipe- α TGTG, kristal tipe- β dengan planar zigzag, dan kristal tipe- γ dengan TTTGTTTG. Peningkatan konsentrasi komposisi PVDF/PDMS tidak menyebabkan terjadinya perubahan sudut (2θ) pada letak puncak dan tidak terbentuk puncak difraksi baru serta tidak merubah fasa dari PVDF. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3, pada pola difraksi PVDF terdapat 4 puncak utama yaitu pada sudut $17,70^\circ$ (100), $18,31^\circ$ (020), $19,94^\circ$ (110), dan $26,53^\circ$ (021). Sudut- sudut tersebut menunjukkan fasa α -PVDF. Pola difraksi pada separator komposit PVDF/PDMS menunjukkan hasil yang mendekati pola difraksi PVDF murni dimana sudut difraksinya terdapat pada sudut sekitar 18° dan 20° dan tidak terdapat puncak dari PDMS pada pola difraksi PVDF/PDMS. PDMS hanya mengcover intensitas dari separator komposit PVDF/PDMS sehingga intensitasnya menurun dengan peningkatan konsentrasi PDMS. Hal ini disebabkan karena fasa liquid dari PDMS bertambah banyak. PVDF sendiri merupakan polimer semikristalin, 50% kristalin dan 50% amorf. Sehingga dengan penambahan PDMS ini menyebabkan derajat kristalinitas separator komposit PVDF/PDMS semakin rendah. PVDF mempunyai derajat kristalinitas sebesar 63,84%, sedangkan separator komposit PVDF/PDMS derajat kristalinitas berkurang sebesar 29,26% dengan perbandingan 7:3 seperti pada Tabel 3.



Gambar 2. Pola difraksi Polyvinilidene flouride (PVDF) murni



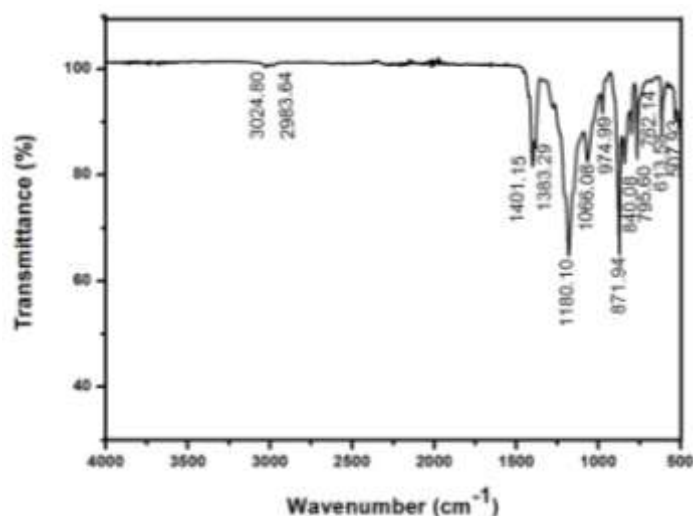
Gambar 3. Pola difraksi Polydimethyl siloxane (PDMS) murni



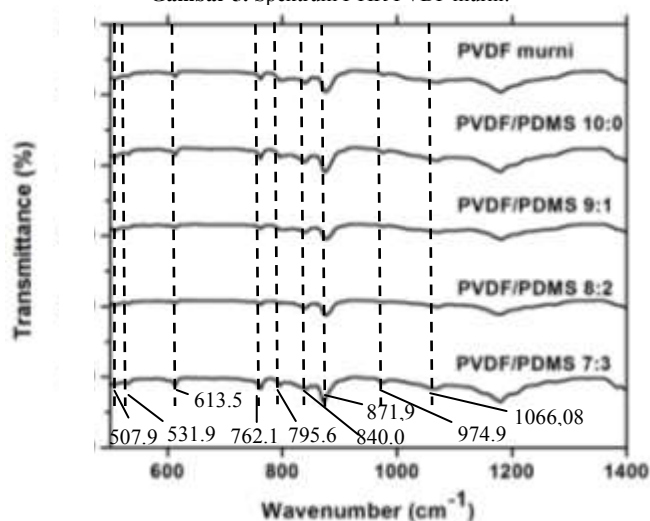
Gambar 4. Pola difraksi separator pori dengan perbandingan rasio komposisi PVDF/PDMS : (a)10:0 (b) 9:1 (c) 8:2 (d) 7:3.

Tabel 3. Derajat kristalinitas separator komposit PVDF/PDMS

Perbandingan PVDF/PDMS	Derajat kristalinitas
10:0	63,84 %
9:1	59,75 %
8:2	61,46 %
7:3	29,26 %



Gambar 5. Spektrum FTIR PVDF murni.



Gambar 6. Spektrum FTIR Separator PVDF murni dan PVDF/PDMS

C. Analisa Ikatan Gugus Fungsi dan Fasa dengan FTIR

Ikatan gugus fungsi dalam suatu senyawa pada material organik ataupun anorganik dapat diidentifikasi menggunakan salah satu alat spektroskopi yaitu *Fourier Transform Infrared* (FTIR). FTIR digunakan untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia dan struktur polimer terbentuknya separator komposit PVDF/PDMS, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6. Pada Gambar menunjukkan puncak transmittansi pada bilangan gelombang 531.90, 613.58, 762.14, 795.60, dan 974.99 cm^{-1} merupakan fasa α dan bilangan gelombang pada puncak 507.93 dan 840.08 cm^{-1} merupakan fasa β dan γ . Walaupun demikian, separator komposit PVDF/PDMS cenderung mempunyai fasa α -PVDF karena hasil FTIR menunjukkan bilangan gelombang terbanyak terdapat pada fasa α . Sedangkan untuk bilangan gelombang PDMS, terdapat pada puncak 871.94 cm^{-1} yang merupakan ikatan Si – O dengan *stretching vibration* Si – OH, pada puncak 1066.08 cm^{-1} merupakan ikatan Si – O dengan *stretching vibration*, pada puncak 2983.64 cm^{-1} merupakan ikatan C – H dengan *stretching vibration*. Hal ini sesuai dengan data spektrum FTIR separator komposit PVDF/PDMS pada Gambar 5 bahwa spektrum PVDF dan PDMS berdiri sendiri sesuai dengan puncak-puncak yang telah disebutkan.

Tabel 4. Data Spektroskopi FTIR separator komposit PVDF/PDMS

Grup	Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Keterangan
CF ₂	Bending	507,93	PVDF
-	-	531,90	PVDF
CF ₂ , CCC	Bending, skeletal vibration	613,58	PVDF
-	In plane bending	762,14	PVDF
-	In plane bending	795,60	PVDF
CH ₂ , CF ₂	Rocking, asymmetric stretching	840,08	PVDF
Si – O	Stretching	871,94	PDMS
CH ₂	Wagging	974,99	PVDF
Si – O	Stretching	1066,08	PDMS
C – H	Stretching	2983,64	PDMS

D. Analisa Konduktivitas dan Resistansi

Pada aplikasi baterai ion lithium, separator harus mempunyai konduktivitas listrik yang rendah dan resistansi tinggi. Pengukuran konduktivitas listrik separator komposit PVDF/PDMS dilakukan dengan menggunakan LCR meter dengan prinsip *two probe*. Nilai konduktivitas listrik separator komposit PVDF/PDMS dengan beberapa perbandingan komposisi ditunjukkan pada Tabel 5.

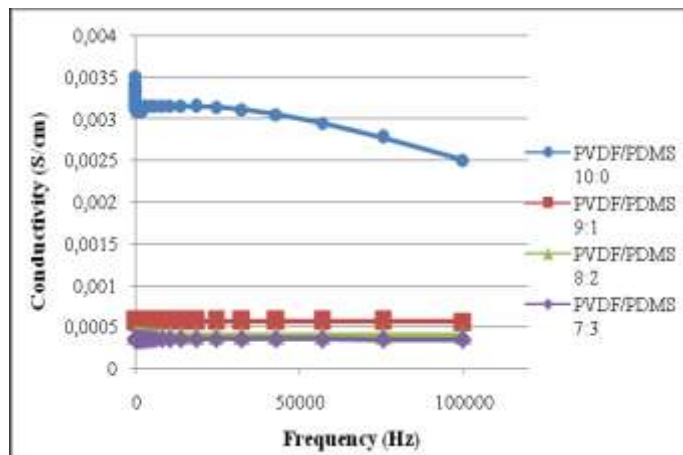
Konduktivitas listrik menurun dengan meningkatnya konsentrasi dari PDMS dan konduktivitas terendah terjadi pada perbandingan 7:3 yaitu $3,45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. Konduktivitas listrik separator untuk baterai litium harus mempunyai nilai yang rendah. Hal ini dilakukan untuk mencegah terjadinya arus pendek. Arus pendek terjadi ketika sumber tegangan mempunyai resistansi yang rendah, sehingga pada penelitian ini resistansinya harus meningkat pada setiap perbandingan. Resistansi separator komposit PVDF/PDMS dapat dilihat pada Tabel 6, resistansi separator tanpa penambahan PDMS sangat kecil yaitu 0,298, sedangkan ketika peningkatan konsentrasi PDMS resistansi bernilai ≈ 1 . Dengan peningkatan resistansi sebesar 80%.

Tabel 5. Konduktivitas listrik separator komposit PVDF/PDMS

Perbandingan PVDF/PDMS	Konduktivitas Listrik (S/cm)
10:0	$3,20 \times 10^{-3}$
9:1	$5,67 \times 10^{-4}$
8:2	$3,97 \times 10^{-4}$
7:3	$3,45 \times 10^{-4}$

Tabel 6. Nilai resistansi separator komposit PVDF/PDMS

Perbandingan PVDF/PDMS	Resistansi (Ω)
10:0	0,293
9:1	1,08
8:2	1
7:3	0,957



Gambar 6. Konduktivitas listrik separator komposit PVDF/PDMS

- [8] Huang, Xiaosong, Hitt Jonathan, Lithium ion battery separators : Development and performance characterization of composite membrane, *J. Membr. Sci.* 425-426 (2013) 163-168

IV. KESIMPULAN

Metode blending dapat membentuk separator komposit PVDF/PDMS dalam orde mikro dengan ukuran pori terkecil yaitu $1,71 \mu\text{m}$ pada perbandingan 7:3. Adanya peningkatan konsentrasi PDMS dapat mereduksi ukuran pori separator yang diindikasikan dengan kerapatan pori tinggi yang dicapai pada perbandingan 7:3 yaitu sebesar $4,07 \times 10^{11} \text{ count/m}^2$ dengan derajat kristalinitas mencapai 29,26% pada perbandingan 7:3. Resistansi separator meningkat sebesar 80% dan konduktivitas listrik separator semakin menurun dengan peningkatan PDMS yaitu sebesar $3,45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ pada perbandingan 7:3.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. M. Zainuri, M.Si selaku dosen pembimbing dan semua pihak yang terlibat pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Arora, Z. Zhang, Battery separators, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4419–4462.
- [2] G.M. Ehrlich, Lithium-ion batteries, in: D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), *Handbook of Batteries*, third ed., McGraw Hill Books, New York, 2002, pp. 35.1–35.94.
- [3] M. Ting, C. Zhenyu, W. Ying, et al, Preparation of PVDF based blend microporous membranes for lithium ion batteries by thermally induced phase separation: I. Effect of PMMA on the membrane formation process and the properties, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 213-222
- [4] H. Li, Y.-M. Chen, X.-T. Ma, J.-L. Shi, B.-K. Zhu, L.-P. Zhu, Gel polymer electrolytes based on active PVDF separator for lithium ion battery. I: Preparation and property of PVDF/poly(dimethyl siloxane) blending mem-brane, *J. Membr. Sci* 379 (2011) 397–402.
- [5] K.J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, H.K. Kwon, H. Kim, Y.-J. Kim, Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer for Li-ion batteries, *J. Power Sour.* 198 (2012) 298–302.
- [6] G.-L. Ji, B.-K. Zhu, Z.-Y. Cui, C.-F. Zhang, Y.-Y. Xu, PVDF porous matrix with controlled microstructure prepared by TIPS process as polymer electrolyte for lithium ion battery, *Polymer* 48 (2007) 6415–6425.
- [7] J. Xi, X. Qiu, J. Li, X. Tang, W. Zhu, L. Chen, PVDF-PEO blends based microporous polymer electrolyte: effect of PEO on pore configurations and ionic conduc-tivity, *J. Power Sour.* 157 (2006) 501–506.